



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007143215/28, 21.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.11.2007

(45) Опубликовано: 10.03.2009 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЧЕРЕПАНОВ А.Н. и др. Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF. УГТУ-УПИ, 2006, с.158-159. RU 2243573 C1, 27.12.2004. RU 2282214 C1, 20.08.2006. ЧЕРЕПАНОВ А.Н. и др. Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF. УГТУ-УПИ, 2006, с.92-93.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина", Центр интеллектуальной
собственности, Н.П. Невраевой

(72) Автор(ы):

Шульгин Борис Владимирович (RU),
Кадушников Радий Михайлович (RU),
Черепанов Александр Николаевич (RU),
Упорова Юлия Юрьевна (RU),
Ищенко Алексей Владимирович (RU),
Малков Вячеслав Борисович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГОУ ВПО "Уральский государственный
технический университет - УПИ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ОБНАРУЖЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ФРАКЦИИ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА НАТРИЯ НА ПОДЛОЖКЕ

(57) Реферат:

Использование относится к области анализа материалов. Сущность способа заключается в том, что обнаружение наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия проводят путем измерения дозовой зависимости световыхода импульсной катодолюминесценции S_k анализируемых продуктов плазменного или лазерного распыления на подложке и последующего сравнения полученной дозовой зависимости S_k с дозовыми зависимостями

световыходов импульсной катодолюминесценции для эталонных наноразмерных и объемных кристаллов $S_{k\text{нано}}$ (эталон) и $S_{k\text{объем}}$ (эталон) соответственно. Технический результат: возможность определения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия в нанокристаллических покрытиях на подложках в продуктах плазменного или лазерного распыления кристаллов фторида натрия без применения электронных микроскопов. 2 з.п. ф-лы, 9 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 348 923** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

G01N 21/66 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007143215/28**, 21.11.2007

(24) Effective date for property rights: 21.11.2007

(45) Date of publication: 10.03.2009 Bull. 7

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, GOU VPO "UGTU-UP
imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N.
El'tsina", Tsentr intellektual'noj
sobstvennosti, N.P. Nevraevoy

(72) Inventor(s):

Shul'gin Boris Vladimirovich (RU),
Kadushnikov Radij Mikhajlovich (RU),
Cherepanov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Uporova Julija Jur'evna (RU),
Ishchenko Aleksej Vladimirovich (RU),
Malkov Vjacheslav Borisovich (RU)

(73) Proprietor(s):

GOU VPO "Ural'skij gosudarstvennyj
tekhnicheskij universitet - UPI imeni pervogo
Prezidenta Rossii B.N. El'tsina" (RU)

(54) METHOD OF DETECTION OF NANO-SIZE FRACTION OF CRYSTALS OF SODIUM FLUORIDE ON SUBSTRATE

(57) Abstract:

FIELD: physics, measuring.

SUBSTANCE: use concerns field of the analysis of materials. The essence of the method consists that detection of the nano-size fraction of crystals of sodium fluoride is performed by measuring of dose dependence of a light output of pulsing cathode luminescence S_k of analysed yields of plasma or laser pulverisation on a substrate and the subsequent comparison gained dose dependences S_k with the dose dependences of

light outputs of a pulsing cathode luminescence for reference nano-size and volume crystals S_k^{nano} (etalon) and S_k^{volume} (etalon) accordingly.

EFFECT: possibility of determination nano-size fraction of crystals of sodium fluoride in the nanocrystalline coats on substrates in yields of a plasma or laser pulverisation of crystals of fluoride of sodium without application of electronic microscopes.

3 cl, 9 dwg

RU 2 348 923 C1

RU 2 348 923 C1

Изобретение относится к области нанотехнологии, связанной с индикаторным определением размерности нанокристаллической продукции, особо связанной с установлением наличия наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия в нанокристаллических покрытиях на подложках в продуктах плазменного или лазерного распыления кристаллов фторида натрия без применения электронных микроскопов; оно может найти применение в химической и оптоэлектронной промышленности при контроле качества изготовления оптически активных низкоразмерных покрытий на основе фторида натрия и изделий на их основе: волноводов, линий задержки, планарных люминесцентных индикаторов, планарных быстрых сцинтилляторов, элементов фотоники и интегральной оптики.

Доказательством наличия наночастиц любых материалов на любых подложках служат их фотографии, получаемые с использованием электронных микроскопов, обеспечивающих увеличение в десятки тысяч раз. Методы микроскопии являются основными методами обнаружения наночастиц. Известен способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия, активированных ураном, в продуктах лазерного распыления (лазерной абляции) на подложках, с использованием растрового электронного микроскопа [А.Н.Черепанов, В.Ю.Иванов, Т.С.Королева, Б.В.Шульгин «Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF», УГТУ-УПИ, 2006, стр.92-93; Модель формирования нанокристаллов фторида натрия методом лазерной абляции / Б.В.Шульгин, В.Ю.Иванов, А.Н.Черепанов, Т.С.Королева, В.В.Платонов, М.Г.Иванов, В.Б.Малков // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. Вып.18. С.61-68]. Наноразмерная фракция частиц NaF:U, полученных методом лазерной абляции на молибденовой подложке, достоверно обнаруживается на фотографиях. Однако для осуществления известного способа необходимо применение дорогостоящих электронных микроскопов. В известном способе применялся растровый электронный микроскоп JSM-S900 LV японской фирмы JEOL. При отсутствии в лаборатории электронных микроскопов проведение экспрессного, индикаторного обнаружения наноразмерных фракций частиц в продуктах лазерного или плазменного распыления кристаллов фторида натрия методами микроскопии невозможно.

Известно [патент РФ №2243573, опубл. 27.12.2004. Бюл. №36] применение объемных большеразмерных кристаллов фторида натрия для изготовления на их основе сцинтилляционных экранов путем облучения кристаллов фторида натрия циклотронным пучком ионов гелия He^+ с флюенсом (дозой) не менее 10^{18} см^{-2} . Облучение приводит к образованию в приповерхностных слоях неактивированных кристаллов фторида натрия люминесцентно активных устойчивых центров окраски с полосами свечения при рентгеновском возбуждении в синей (430-440 нм) и красной (~650 нм) областях спектра. Однако дозовая зависимость выхода люминесценции центров окраски в объемных кристаллах NaF в известном по патенту РФ №2243573, в котором использовалась методика ионного облучения, не определялась, а возможность использования импульсной катодолюминесценции центров окраски в кристаллах фторида натрия для обнаружения наноразмерной фракции частиц этого материала в рамках метода люминесцентной индикации в известном патенте РФ №2243573 не упоминается и не обсуждается. Известная по патенту РФ №2243573 разработка сцинтилляционных экранов не позволяет обнаруживать наноразмерную фракцию кристаллов фторида натрия в продуктах его плазменного или лазерного распыления.

Известен способ изготовления гетероструктур [патент РФ №2282214, опубл. 20.08.2006. Бюл. №23] на основе волоконных кристаллов фторида натрия путем облучения вращающихся волокон NaF пучком ионов гелия или ионов азота с флюенсом $5 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Образующийся вследствие радиационной модификации кристалла приповерхностный дефектный слой имеет повышенное, вызванное воздействием радиации содержание дефектов в виде центров окраски F_3^+ и F_2 -типа, люминесцирующих в красно-оранжевой области спектра 550-650 нм. Однако дозовая зависимость выхода люминесценции центров окраски в волоконных кристаллах NaF при ионном облучении не определялась. Не

определялась она в патенте РФ 2282214 или где-либо в другом месте и при импульсном электронном воздействии, то есть при измерениях импульсной катодолюминесценции нанокристаллов NaF. Способ по патенту №2282214 не позволяет определять наличие наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия в продуктах распыления.

- 5 Наиболее близким к заявляемому способу, не требующему применения электронных микроскопов, является способ с использованием спектров импульсной катодолюминесценции кристаллов фторида натрия [А.Н.Черепанов, В.Ю.Иванов, Т.С.Королева, Б.В.Шульгин «Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF», УГТУ-УПИ, 2006, стр.158-159; Photoluminescence properties of
- 10 NaF:U, Cu bulk and fiber crystals / V.Ivanov, A.Tcherepanov, B.Shulgin, T.Koroleva, Ch. Pedrini, Ch.Dujardin // Optical materials. 2006. Vol.28. P.1123-1127; Luminescence spectroscopy of NaF:U bulk and fiber crystals / B.V.Shulgin, A.N.Tcherepanov, V.Yu.Ivanov, T.S.Koroleva, M.M.Kidibaev, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin // Journal of Luminescence. 2007. Vol.125, Iss.1-2. P.259-265]. Известный способ
- 15 применяется для обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия NaF:U, Cu в продуктах лазерного распыления этих кристаллов по виду тонкой структуры их спектров импульсной катодолюминесценции. Способ позволяет подтвердить наличие или отсутствие нанокристаллической фракции кристаллов NaF:U, Cu на различных подложках, проводя сравнение спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ)
- 20 нанокристаллических и крупноразмерных образцов NaF:U. Спектры ИКЛ для обоих типов образцов приведены на фиг.1. Как видно из фиг.1, эти спектры отличаются друг от друга по числу и интенсивности линий. Детальный анализ этих спектров NaF:U, выполненный в известной работе [Люминесценция ионов урана в кристаллах фторида натрия / А.Н.Черепанов, Т.С.Королева, Б.В.Шульгин, В.Ю.Иванов, Л.П.Путилов, А.В.Чепкасова // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО
- 25 УГТУ-УПИ, 2006. Вып.22. С.25-74.], показал, что в общем случае в спектрах имеется более сотни линий, связанных с различными центрами свечения, включающими кислородно-урановые комплексы, а именно с девятью «магнитными» и «электрическими» электронно-колебательными сериями излучательных переходов в сложных центрах
- 30 свечения, содержащих кислород и ионы урана U^{6+} (UO_6F , UO_4F_2+O и др.). Как было отмечено выше, спектры ИКЛ объемных и наноразмерных образцов NaF:U существенно различаются. Их детальный анализ позволяет по интенсивности, по числу линий и по их положению обнаруживать наноразмерную фракцию активированных кристаллов фторида натрия в продуктах лазерной абляции в рамках метода люминесцентной индикации.
- 35 Однако известный способ непригоден для обнаружения наноразмерных кристаллов неактивированных кристаллов фторида натрия. Неактивированные кристаллы NaF, не содержащие U^{6+} -О-центры свечения, как объемные, так и наноразмерные, обладают широкими синей и красной полосами свечения в спектрах ИКЛ, по виду которых нельзя определить размерность анализируемых кристаллов при сравнении спектров ИКЛ
- 40 наноразмерных и объемных образцов.

Задачей изобретения является разработка способа обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия на подложке в продуктах плазменного или лазерного распыления исходного кристалла фторида натрия.

- Поставленная задача осуществляется следующим образом. С использованием спектров
- 45 импульсной катодолюминесценции проводят обнаружение наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия путем измерения дозовой зависимости световыхода импульсной катодолюминесценции S_k анализируемых продуктов плазменного или лазерного распыления на подложке и последующего сравнения полученной дозовой зависимости S_k с дозовыми зависимостями световыходов импульсной
- 50 катодолюминесценции для эталонных наноразмерных и объемных кристаллов $S_k^{\text{нано}}$ (эталон) и $S_k^{\text{объем}}$ (эталон) соответственно, причем дозовую зависимость световыхода импульсной катодолюминесценции S_k определяют для синей ($\lambda=420-440$ нм) и красно-оранжевой ($\lambda=580-660$ нм) полос ИКЛ анализируемых продуктов распыления исходных

кристаллов фторида натрия для последующего сравнения с эталонными дозовыми зависимостями световыхода $S_k^{\text{нано}}$ и $S_k^{\text{объем}}$, измеренными для синей и красно-оранжевой полос ИКЛ эталонных наноразмерных и объемных кристаллов NaF. При этом дозовую зависимость световыхода S_k для анализируемых продуктов распыления кристаллов фторида натрия, а также для эталонных наноразмерных и объемных кристаллов фторида натрия измеряют после импульсного электронного облучения в пределах флюенса от $8 \cdot 10^{13}$ до $5,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и более, при токе электронного пучка в импульсе 1000 А, длительности импульса 2 нс, длительности светосбора 10 мс, при числе импульсов возбуждения в пачке импульсов 16 или 32 и при общем числе импульсов облучения-возбуждения до 1000 и более.

Вид измеренной дозовой зависимости выхода импульсной катодолюминесценции в синей и красной полосах свечения для анализируемых образцов - продуктов плазменного или лазерного распыления кристаллов NaF, содержащих фракцию наноразмерных кристаллов (или для нанокристаллов NaF, полученных другим возможным способом), сравнивается с видом дозовой зависимости световыхода импульсной катодолюминесценции в тех же синей и красно-оранжевой полосах свечения для эталонных наноразмерных образцов кристаллов NaF (наноразмерность которых подтверждена методами электронной микроскопии) и эталонных большеразмерных образцов кристаллов NaF. Предварительные систематические исследования спектроскопических свойств объемных и наноразмерных кристаллов фторида натрия, включая анализ электронных возбуждений, связанных с центрами окраски этих кристаллов, проведенные при разработке предлагаемого изобретения, показали, что дозовые зависимости световыхода ИКЛ для наноразмерной фракции кристаллов NaF и для объемных кристаллов NaF различаются. Для нанокристаллов световыход ИКЛ в синей полосе свечения (во всем диапазоне измеренных флюенсов $8 \cdot 10^{13}$ - $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) монотонно уменьшается, для красно-оранжевой полосы он тоже уменьшается (но в ограниченном диапазоне флюенсов $8 \cdot 10^{13}$ - $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), хотя и незначительно. Для объемных образцов световыход ИКЛ красно-оранжевой полосы увеличивается, начиная с малых доз облучения во всем диапазоне флюенсов $8 \cdot 10^{13}$ - $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и более. Это позволяет делать заключение о наличии или отсутствии наноразмерной фракции кристаллов NaF в продуктах плазменного или лазерного распыления по виду дозовой зависимости световыхода синей и красно-оранжевой полос ИКЛ центров окраски.

Сущность изобретения заключается в следующем. С помощью полностью автоматизированной установки для исследования импульсной катодолюминесценции (типа КЛАВИ-Р, разработка Института электрофизики УрО РАН) проводят измерение дозовой зависимости S_k световыхода ИКЛ анализируемых образцов - продуктов плазменного или лазерного распыления исходного материнского кристалла NaF на подложке. Предпочтение отдается нелюминесцирующей металлической радиационно устойчивой подложке из молибдена. С помощью КЛАВИ-Р проводят возбуждение ИКЛ анализируемых образцов импульсным электронным пучком, ток пучка в установке КЛАВИ-Р 1000 А, длительность импульса 2 нс, время нарастания импульса 0,6 нс [В.И.Соломонов, С.Г.Михайлов. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2003, 183 с]. Доза облучения, получаемая образцом, или флюенс облучения, создаваемый одним выстрелом электронной пушки, равен $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. В предлагаемом способе каждое очередное измерение световыхода ИКЛ проводят после 16 импульсов электронной пушки (для более экспрессного набора дозы). При длительности возбуждающего импульса 2 нс длительность светосбора для каждого измерения составляла 10 миллисекунд. Такое время светосбора достаточно для регистрации основных быстрой и медленной компонент собственной люминесценции в синей полосе ($\lambda=420\text{-}440 \text{ нм}$, $\tau_b < 15 \text{ нс}$ и $\tau_m = 8\text{-}12 \text{ мкс}$) и быстрой компоненты в красно-оранжевой полосе ($\lambda=560\text{-}620 \text{ нм}$, $\tau_b < 15 \text{ нс}$). Медленная компонента, 2 мкс, в послесвечении полосы 580-620 нм также имеется, однако ее амплитуда составляет 2% от амплитуды быстрой

компоненты и может не учитываться. Синяя полоса может быть предположительно связана с возбуждением и девозбуждением F-центров по каналу релаксации $F+e \rightarrow (F^-)^*F^- + h\nu$ (синее свечение) $\rightarrow F+e$, здесь $(F^-)^*$ - возбужденный F⁻-центр; и возможно с примешивающимся девозбуждением примесного кислорода, который может находиться в приповерхностных слоях кристаллов NaF в виде сорбатов. Красная полоса однозначно связывается с хорошо известной люминесценцией агрегатных F₂ (620-650 нм) и F₃⁺ (560-580 нм) центров. В последнем случае возможны следующие каналы девозбуждения $F_2^- + e \rightarrow (F_2)^* \rightarrow F_2 + h\nu$ (красное свечение) или $F_3^+ + p$

(дырка) $\rightarrow F_3^+ + \text{экситон} \rightarrow (F_3^+)^* \rightarrow F_3^+ + h\nu$ (оранжевое свечение). Свечение F₂ и F₃⁺-центров происходит одновременно и проявляется как красно-оранжевое.

Типичный вид спектров ИКЛ для нанокристаллов NaF в диапазоне 350-800 нм показан на фиг.2. для флюенса $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а для объемных кристаллов NaF на фиг.3а, б, в для флюенсов облучения: $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $3,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Дозовая зависимость S_к световыхода ИКЛ для анализируемых продуктов плазменного или лазерного распыления кристаллов NaF приведена на фиг.4 для синей и красной полос (обозначено как пик 1 и пик 2 соответственно). Она идентична дозовой зависимости световыхода S_{к^{нано}} (эталон) ИКЛ для нанокристаллов NaF, полученных методом плазменного распыления (фиг.5). Аттестация нанокристаллов NaF, используемых в качестве эталонных, была проведена с помощью электронного микроскопа. Фотография аттестованных, используемых в предлагаемом методе в качестве эталонных нанокристаллов фторида натрия приведена на фиг.6. Дозовая зависимость эталонного световыхода S_{к^{объем}} (эталон) ИКЛ объемных кристаллов NaF приведена на фиг.7.

Измерение дозовой зависимости световыхода ИКЛ проводили с использованием 1000-3000 (и более) импульсов электронного возбуждения, что соответствует флюенсу от $8 \cdot 10^{13}$ до $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (и более). После каждого возбуждения кристаллов NaF пучком (16 или 32) электронных импульсов измеряли спектр ИКЛ, в котором хорошо выделялись синяя и красно-оранжевая полосы свечения (пик 1 и пик 2). Программное обеспечение позволяло определить интенсивность этих полос (пиков) J₁ и J₂:

$$J_k^i = A_i \exp \left(- \frac{1}{2} \left(\frac{W - W_i}{\sigma_i} \right)^2 \right) \quad (1),$$

где A_i - амплитуда синего или красно-оранжевого пика, k - номер измерения (соответствующий по мере увеличения k все более высоким флюенсам), W_i - центр тяжести пика, σ_i - стандартное отклонение. Затем для каждого k-го измерения после возбуждения образца пачкой (16 или 32) импульсов определялся световыход ИКЛ S_{кⁱ}, отдельно для синей и красно-оранжевой полос, равный соответственно площади для синей и красно-оранжевой полос:

$$S_k^i = A_i \cdot \sigma_i \cdot \sqrt{2\pi} \quad (2)$$

Сравнение дозовых зависимостей S_к, приведенных на фиг.4, 5 и 7, позволяет констатировать следующее.

Дозовая зависимость световыхода синей и красно-оранжевой полос ИКЛ для нанокристаллической фракции образцов NaF характеризуется спадом S_{к^{нано}} для синей (в диапазоне флюенсов $8 \cdot 10^{13}$ - $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и слабым спадом для красно-оранжевой полосы ИКЛ (в диапазоне флюенсов $8 \cdot 10^{13}$ - $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) на фиг.4, 5 и 7. При более высоких флюенсах, чем $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, электронного облучения возможен рост S_{к^{нано}} для красной полосы. Для дозовой зависимости S_{к^{объем}} (эталон) световыход красно-оранжевой полосы ИКЛ возрастает, фиг.7, при наблюдаемом спаде световыхода синей полосы ИКЛ во всем диапазоне флюенсов. Обнаруживаемое для дозовой зависимости S_к отсутствие роста световыхода для красно-оранжевой полосы ИКЛ кристаллов NaF в диапазоне малых и

средних флюенсов $8 \cdot 10^{13}$ - $1,5 \cdot 10^{15}$ см⁻² является достоверным признаком того, что наблюдаемая ИКЛ связана с нанокристаллами NaF, то есть является признаком наличия нанокристаллической фракции кристаллов NaF в продуктах лазерного или плазменного распыления исходных материнских кристаллов NaF. Наночастицы NaF обладают более

5 высоким совершенством: в них меньше агрегатных центров F₂ и F₃⁺-типа, а имеющиеся и возникающие в результате облучения F₂-агрегатные центры из-за повышенного отношения поверхность - объем для наночастиц быстрее достигают поверхности нанокристалликов и выходят из игры, то есть не дают того вклада в ИКЛ, который наблюдается для объемных образцов NaF.

10 Пример 1. Способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия

Нанокристаллы фторида натрия в виде нанокристаллического покрытия на молибденовой подложке получают методом плазменного распыления с помощью промышленного плазмотрона «Плазар» (изготовитель ОАО «Элак», г.Зеленоград). Пучок плазмы с температурой -6000°C легко распыляет исходные кристаллы фторида натрия,

15 которые осаждаются на молибденовой подложке. Схема облучения и распыления показаны на фиг.8 [Ю.Ю.Упорова, А.Н.Черепанов, Б.В.Шульгин, А.В.Ищенко, В.Б.Малков / Получение низкоразмерных кристаллов фторида натрия // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Екатеринбург, УГТУ-УПИ. 2007, вып.23, с.83-103]. Фотография нанокристаллической фракции кристаллов фторида натрия с мелкими зернами размером до 30 нм,

20 напоминающими «наношерсть», приведена на фиг.6. Для этой нанокристаллической фракции кристаллов NaF впервые была исследована дозовая зависимость световыхода S_к для синей и красно-оранжевой полос ИКЛ, поэтому она использовалась вначале как анализируемый образец (хотя заведомо был известен ее наноразмерный характер), а затем как эталонный.

25 Измерение световыхода ИКЛ образцов и ее дозовой зависимости S_к были проведены с использованием установки КЛАВИ-Р (разработка Института электрофизики УрО РАН). Ток пучка электронов в импульсе равен 1000 А, длительность импульса 2 нс. Использовалось возбуждение с 16 или 32 импульсами в пачке. В спектре ИКЛ наблюдаются синяя полоса в диапазоне длин волн 350-520 нм с максимумом при 420-440 нм с длительностью <15 нс

30 (короткая компонента) и 12 мс (длинная компонента) и красно-оранжевая полоса в диапазоне длин волн 530-720 нм с максимумом при 600-620 нм с длительностью <15 нс (основной вклад дает быстрая компонента, амплитуда медленной (2 мкс) компоненты составляет всего 2% от амплитуды быстрой). Дозовая зависимость S_к, фиг.4, измерена для ~900 импульсов возбуждения. Наблюдается уменьшение световыхода S_к синей

35 полосы ИКЛ (420-440 нм) во всем диапазоне флюенсов электронного облучения, и отсутствие возрастания световыхода S_к красно-оранжевой полосы (580-620 нм) в ограниченном диапазоне флюенсов ($8 \cdot 10^{13}$ - $1,5 \cdot 10^{15}$ см⁻²). Такое поведение дозовой зависимости световыхода S_к для синей (420 нм) и для красно-оранжевой (620 нм) полос ИКЛ указывает на наличие наноразмерной фракции кристаллов NaF в продуктах

40 плазменного распыления.

Пример 2. Способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия

В условиях, описанных в примере 1, проведены измерения дозовой зависимости световыхода S_к ИКЛ объемных кристаллов NaF в синей (420-440 нм) и красно-оранжевой

45 полосе (580-620 нм). Вид дозовой зависимости S_к объемных кристаллов NaF приведен на фиг.7. Световыход S_к для синей полосы ИКЛ объемных кристаллов монотонно уменьшается вплоть до ~1100 импульсов электронного облучения, однако в отличие от наноразмерной фракции для объемных кристаллов NaF наблюдается увеличение световыхода S_к в красно-оранжевой полосе ИКЛ (580-620 нм), начиная с малых флюенсов

50 облучения вплоть до максимальных: $8 \cdot 10^{13}$ - $5,5 \cdot 10^{16}$ см⁻² и более.

Пример 3. Способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия

В условиях, описанных в примере 1, проведены измерения дозовой зависимости световыхода ИКЛ S_к для продуктов распыления кристаллов NaF на молибденовую

подложку, полученных в дополнительном эксперименте при меньшем расстоянии от факела плазмы до образца мишени. Измерения дозовой зависимости проведены для синей и красно-оранжевой полос импульсной катодолюминесценции анализируемого продукта плазменного распыления кристаллов фторида натрия. Наблюдаемые зависимости S_k для

5 обеих полос ИКЛ S_k (420-440 нм) и S_k (580-620 нм) близки к зависимостям S_k , установленным для эталонной наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия, фиг.5. Небольшое отличие заключается в том, что для зависимости S_k (580-620 нм) намечается увеличение световыхода при повышенных флюенсах электронного облучения. Это может указывать на наличие в продуктах плазменного распыления кристаллов NaF не только

10 нанокристаллической фракции, но и фракции из более крупных образований наночастиц. Контрольная проверка этого продукта распыления, проведенная с помощью электронного микроскопа, фиг.9, показала, что в этом анализируемом продукте плазменного распыления кроме наноразмерных частиц имеются их кластерные образования размерами 1-3 мкм, в которых дефекты типа F_2 -центров оказываются более устойчивыми и накапливаются по

15 мере увеличения флюенса облучения, не уходят на поверхность как в нанокристаллах, что и приводит к некоторому увеличению S_k при флюенсах $>5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Пример 4. Способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия

В условиях, описанных в примере 1, были проведены измерения дозовой зависимости световыхода S_k (420-440 нм) и S_k (580-620 нм) для низкоразмерных продуктов, полученных

20 не методом плазменного распыления, а методом лазерной абляции (лазерного распыления). Вид дозовых зависимостей $S_k^{\text{доза}}$ (420-440 нм) и $S_k^{\text{доза}}$ (580-620 нм) оказался близким к зависимостям, зафиксированным для эталонных наноразмерных образцов, фиг.4, что подтверждает наличие в этих продуктах наноразмерной фракции кристаллов NaF.

Преимуществом предлагаемого способа является его экспрессность. Процедура занимает несколько десятков минут. Кроме того, для осуществления предложенного способа не требуется электронный микроскоп при наличии эталонных образцов.

Пример 5. Способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия

При измерении дозовой зависимости в условиях, отличных от условий примера 1,

30 возбуждение проводили, используя не 16 (32), а один импульс в пачке импульсов электронного возбуждения. Способ при этом условии терял экспрессность из-за возрастания времени набора флюенса облучения, терял точность обнаружения нанокристаллической фракции в продуктах плазменного распыления кристаллов NaF. Точность снижалась из-за частичной потери количества F_2 -центров (их нестабильной

35 части).

Формула изобретения

1. Способ обнаружения наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия на подложке в продуктах плазменного или лазерного распыления исходного кристалла

40 фторида натрия, осуществляемый с использованием спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) фторида натрия, отличающийся тем, что обнаружение наноразмерной фракции кристаллов фторида натрия проводят путем измерения дозовой зависимости световыхода импульсной катодолюминесценции S_k анализируемых продуктов плазменного или лазерного распыления на подложке и последующего сравнения

45 полученной дозовой зависимости S_k с дозовыми зависимостями световыходов импульсной катодолюминесценции для эталонных наноразмерных и объемных кристаллов $S_k^{\text{нано}}$ (эталон) и $S_k^{\text{объем}}$ (эталон) соответственно.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дозовую зависимость световыхода импульсной катодолюминесценции S_k определяют для синей ($\lambda=420-440$ нм) и красно-

50 оранжевой ($\lambda=580-660$ нм) полос ИКЛ анализируемых продуктов распыления исходных кристаллов фторида натрия для последующего сравнения с эталонными дозовыми зависимостями световыхода $S_k^{\text{нано}}$ и $S_k^{\text{объем}}$, измеренными для синей и красно-оранжевой

полос ИКЛ эталонных наноразмерных и объемных кристаллов NaF.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что дозовую зависимость световыхода S_k для анализируемых продуктов распыления кристаллов фторида натрия, а также для эталонных наноразмерных и объемных крупноразмерных кристаллов фторида натрия измеряют после

5 импульсного электронного облучения в пределах флюенса от $8 \cdot 10^{13}$ до $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и более при токе электронного пучка в импульсе 1000 А, длительности импульса 2 нс, длительности светосбора 10 мс, при числе импульсов облучения-возбуждения в пачке импульсов 16 или 32, и при общем числе импульсов облучения-возбуждения до 1000 и

10 более.

10

15

20

25

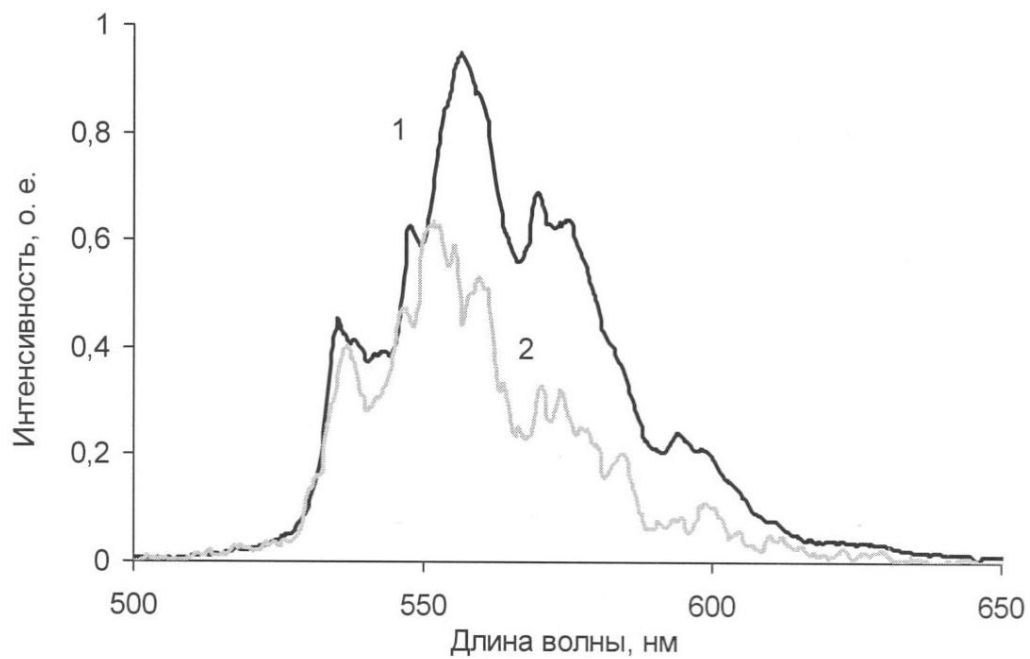
30

35

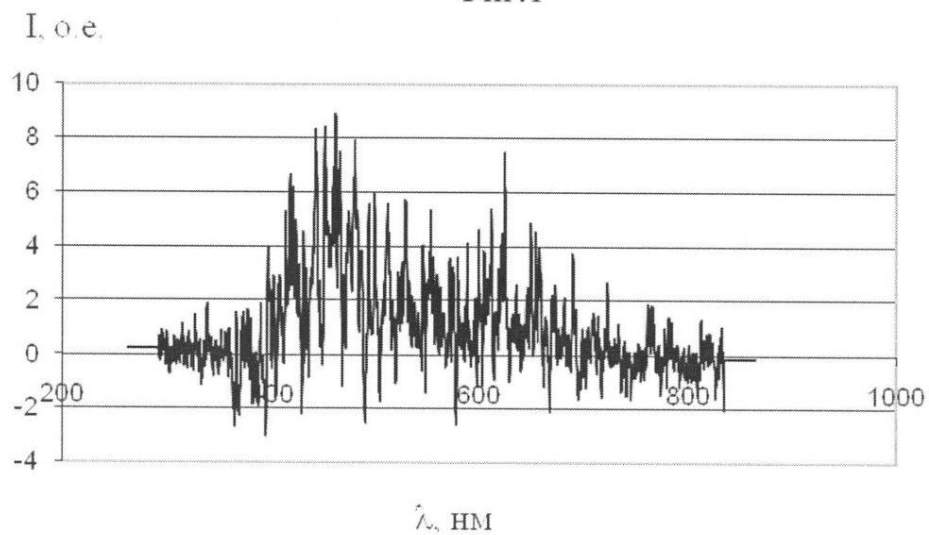
40

45

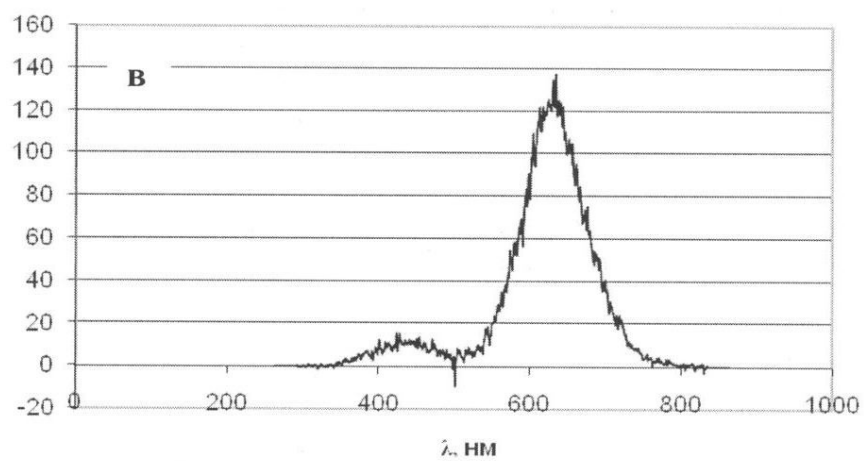
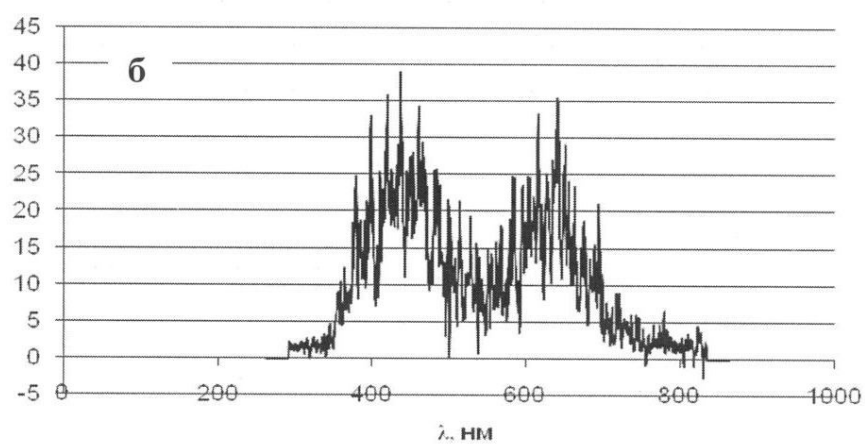
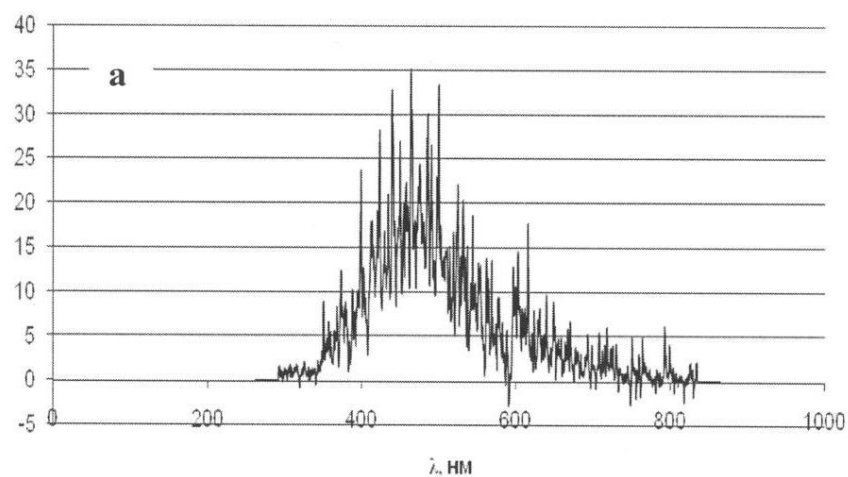
50



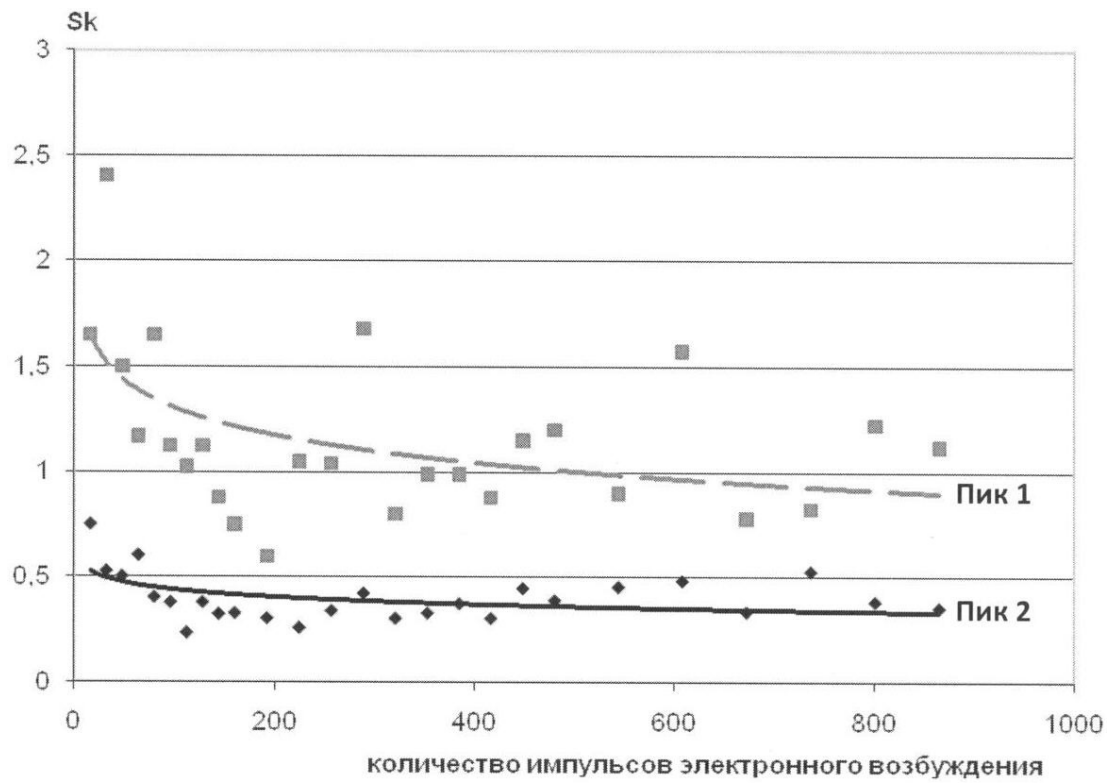
Фиг.1



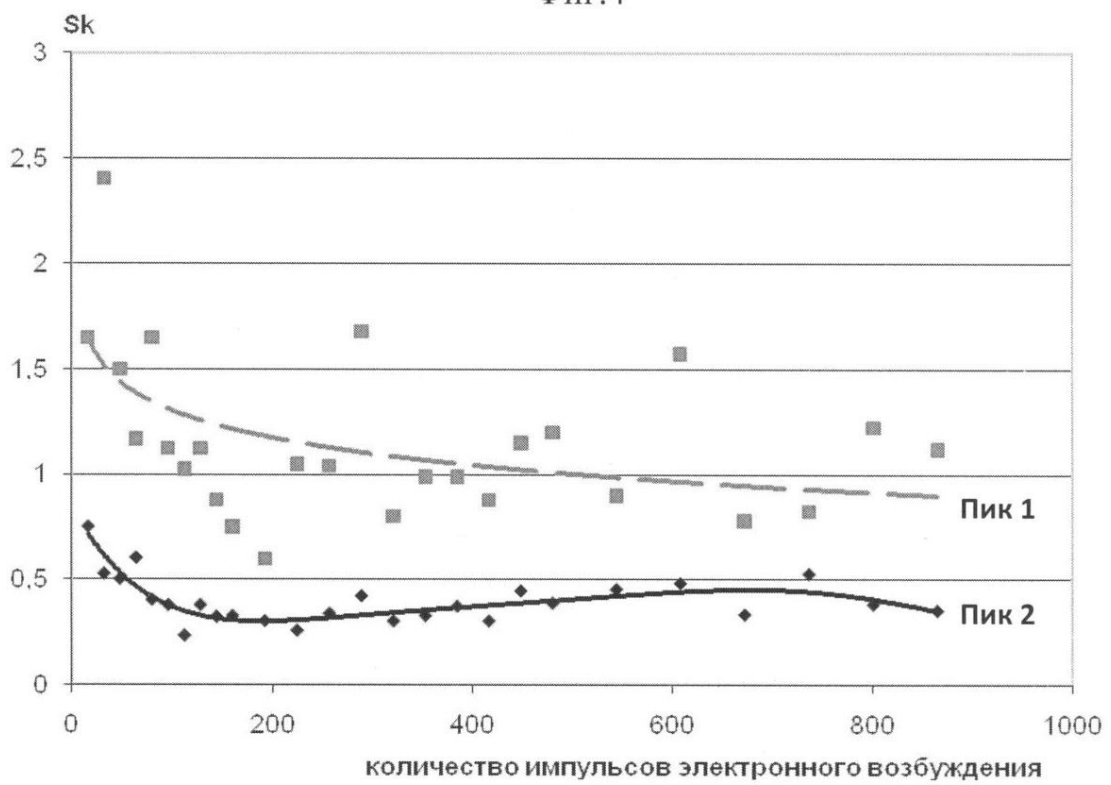
Фиг.2



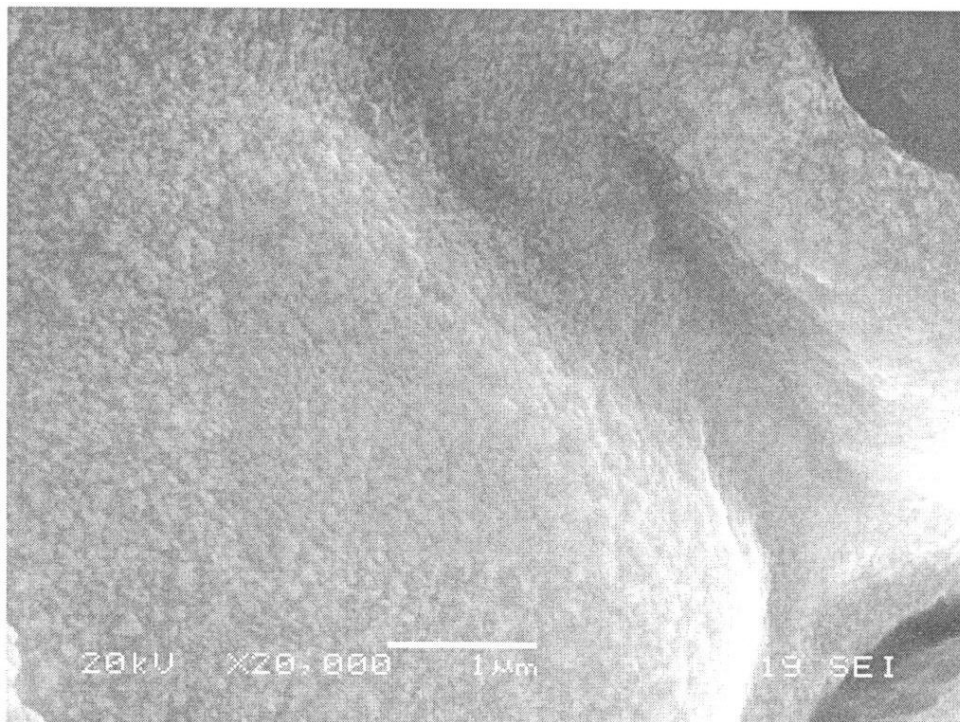
Фиг.3



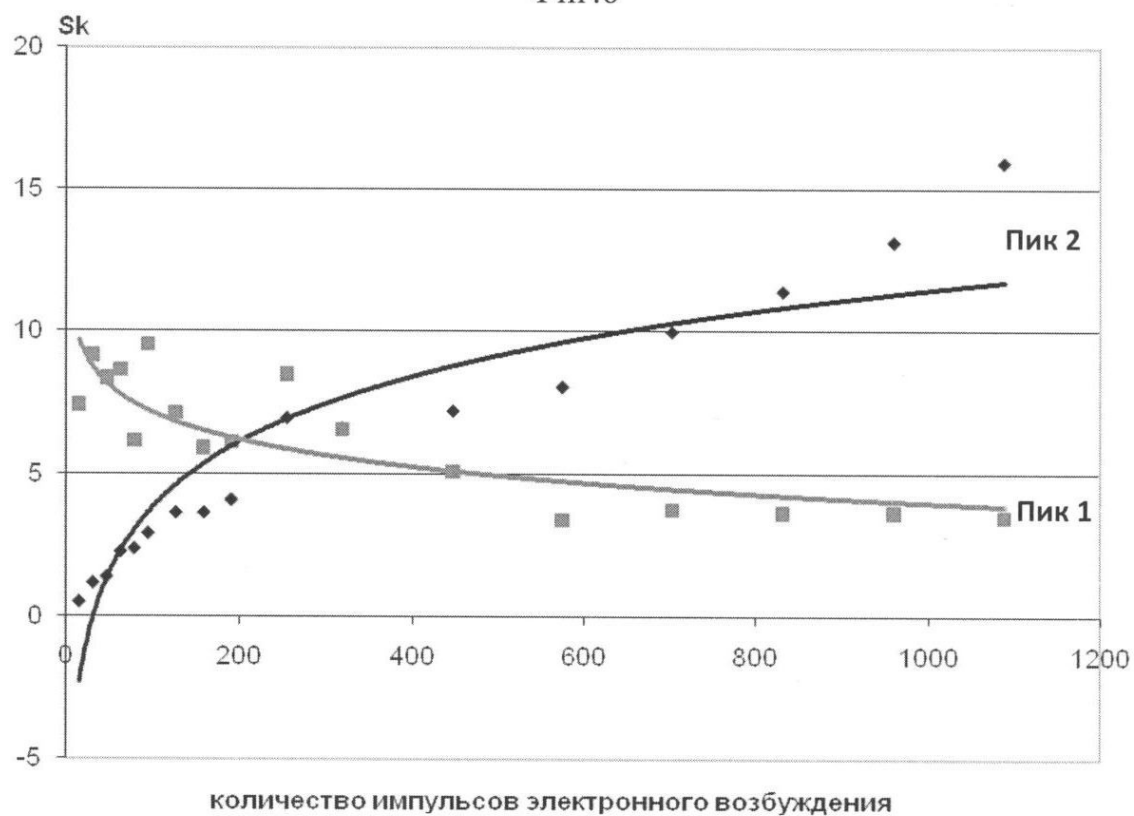
Фиг.4



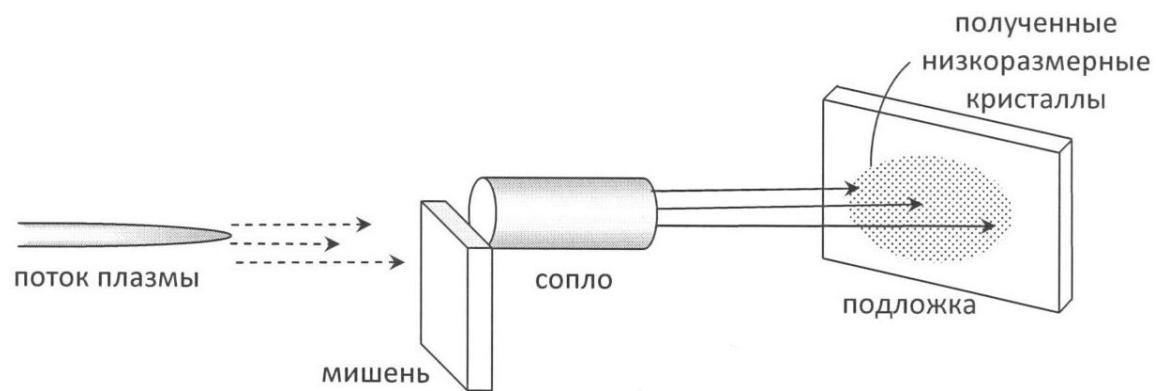
Фиг.5



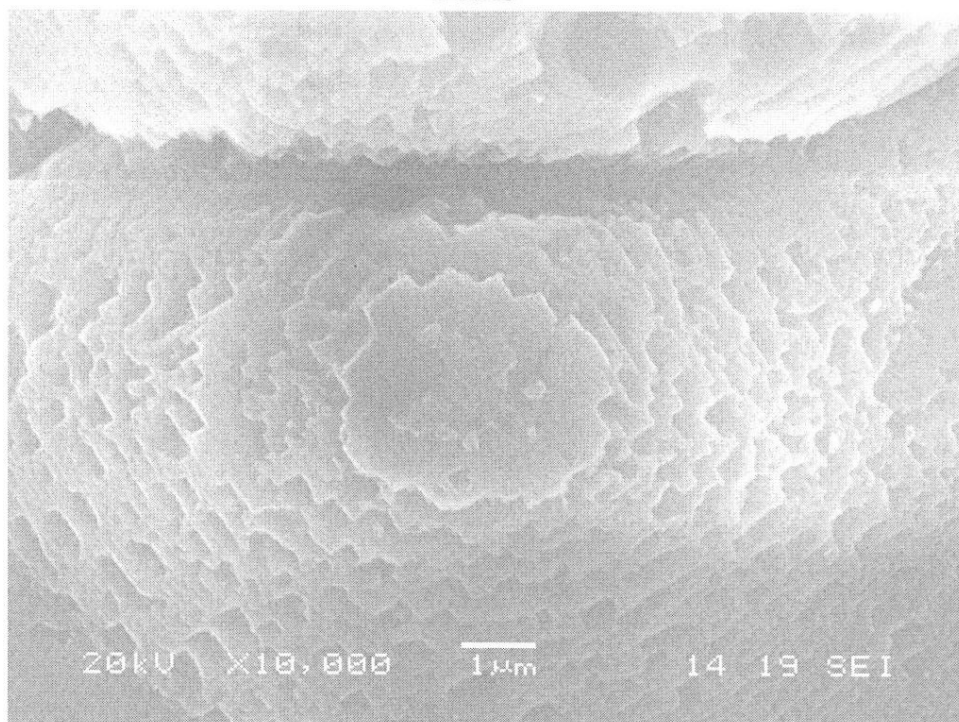
Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: 22.11.2009

Дата публикации: 20.08.2011

RU 2 348 923 C1

RU 2 348 923 C1